



## Monoaromatiske hydrocarboner

Arvin, Erik; Nielsen, Per Henning

*Published in:*  
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

*Publication date:*  
1996

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Arvin, E., & Nielsen, P. H. (1996). Monoaromatiske hydrocarboner. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 2, pp. 313-324). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# **Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen**

Nr. 20 1996

## **Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand**

**Bind 2**

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen  
Institut for Miljøteknologi,  
Danmarks Tekniske Universitet

Miljøstyrelsen vil, når lejlighed gives offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentlig indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik

# 10 Monoaromatiske hydrocarboner

*Erik Arvin og Per H. Nielsen*

## 10.1 Indledning

Monoaromatiske hydrocarboner (MAH) består af benzen og alkylderivater heraf, dvs. at der kun indgår én aromatisk ring i forbindelsen. Foruden benzen er typiske forbindelser toluen, xylener, ethylbenzen, samt en lang række andre methyl- og ethylsubstituerede benzener.

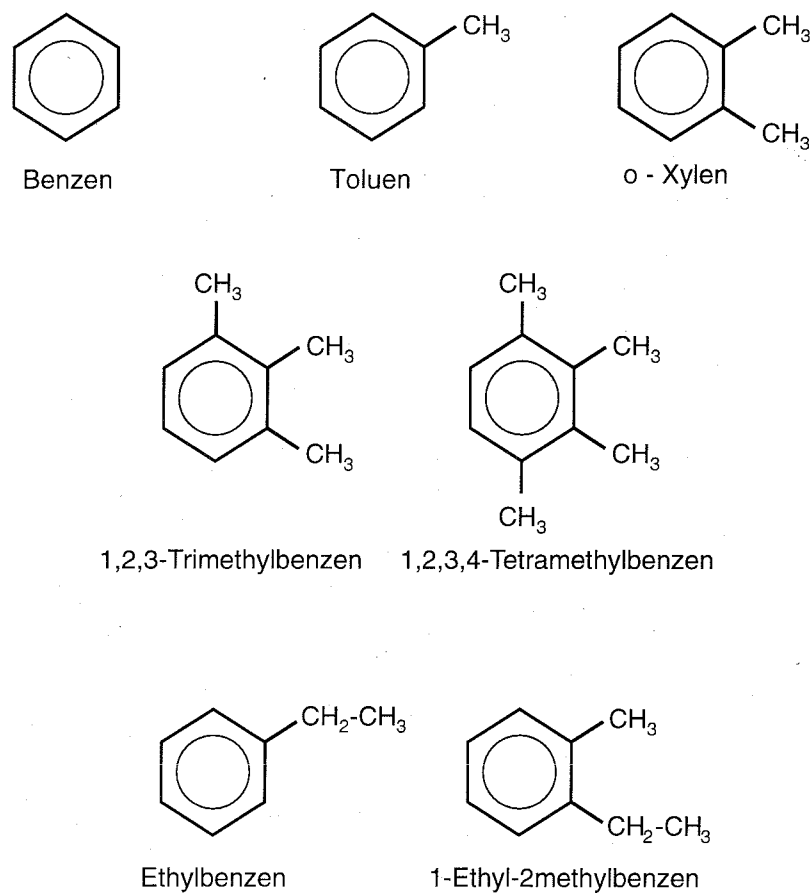
MAH findes bla. i olie- og tjæreprodukter. I benzin er fundet indhold af benzen på 0,15-2,5 %, af toluen på 7,3-18 % og xylener og ethylbenzen på 9,0-18 %<sup>1</sup>. I diesel- og fyringsolie er indholdet væsentligt mindre. Totalindholdet af MAH i tjære ligger på 1,6-3,4 %, med et benzen-indhold på 0,02-0,62 %, toluen på 0,2-0,57 og xylener på 0,2-0,5 %<sup>2</sup>. Disse procentindhold lyder ikke af ret meget, men som det vil fremgå af afsnit 10.4, kan der på grund af den relativt store opløselighed af benzen, toluen, xylener og ethylbenzen (BTEX) forekomme væsentlige koncentrationer af aromaterne ved ligevægt mellem oliefase og vandfase (se også afsnit 2.2.4)

Forbruget af benzin og forskellige former for fyringsolie i Danmark er af størrelsesordenen 7.300.000 tons pr. år, eller ca. 1,5 tons pr. person pr. år<sup>3</sup>. Denne omfattende brug af olieprodukter må nødvendigvis indebære en risiko for forurening af omgivelserne, herunder grundvandet. Antallet af nedgravede tanke i forbindelse med boliger, industrier, nuværende og især gamle benzinstationer, m.v. er meget stort. Der er i Danmark sløjft ca. 200.000 tanke, og der findes p.t. ca. 325.000 tanke<sup>2</sup>. Gennemtæringshyppigheden er på 20-30 % for 20-24 år gamle tanke. Sammenholdt med at spild også i vid udstrækning sker fra lækager i rørtilslutninger til tanke er der potentielt mulighed for udbredt forekomst af jord- og grundvandsforurening. Hvorvidt det finder sted i praksis afhænger meget af oliestoffernes fordampning, udvaskning og bionedbrydning.

## 10.2 Fysisk-kemiske egenskaber

I figur 10.1 vises strukturformler for benzen samt en række methyl- og ethylderivater heraf.

Blandt de fysisk kemiske konstanter, der har betydning for de monoaromatiske hydrocarboners opførsel i jord- og grundvandsmiljøet, er damptryk, vandopløselighed, fordelingskoefficient mellem vand og luft samt fordelingskoefficient mellem oktanol og vand. Tabel 10.1 giver en oversigt over disse fysisk-kemiske egenskaber for en række hyppigt forekommende monoaromatiske hydrocarboner. Densitet og viskositet af de enkelte komponenter er ikke medtaget i tabellen, da de monoaromatiske hydrocarboner sjældent forekommer enkeltvis. Syrekonstanter er ikke medtaget, da de monoaromatiske hydrocarboner ikke dissocierer.



**Figur 10.1**

*Strukturformler for udvalgte aromatiske hydrocarboner.*

Alle fysisk-kemiske data medtaget i tabel 10.1 stammer fra Mackay et al.<sup>4</sup>, og gælder ved 20-25°C. Mange af de monoaromatiske hydrocarboner har haft stor opmærksomhed i litteraturen, og der findes for flere komponenter adskillige værdier for de enkelte fysisk-kemiske konstanter. For eksempel foreligger der mere end 70 forslag til benzens opløselighed i vand. I de tilfælde, hvor de foreslåede værdier ligger rimeligt indenfor det samme område, er der udvalgt en central værdi blandt de forskellige forslag. I de tilfælde, hvor der er store forskelle mellem de foreslåede værdiers størrelse, er der givet et interval. I mange tilfælde er de angivne værdier baseret på eksperimentelle resultater, men der findes også eksempler på, at værdierne er estimeret på baggrund af stoffernes kemiske struktur. Tallene i tabellen er egnede til vurderinger af stoffernes skæbne i miljøet. Til mere præcise beregninger er det nødvendigt at søge tilbage i litteraturen og finde værdier bestemt under de rette betingelser.

Damptryk, opløselighed i vand og fordelingskoefficient mellem vand og luft er temperaturfølsomme parametre. Det er derfor i de fleste tilfælde uensigtsmæssigt at værdierne er givet ved 20-25°C, da jord- og grundvandstemperaturer i Danmark som regel ligger under dette niveau. Værdierne er

imidlertid kun sjældent bestemt ved lave temperaturer. I enkelte tilfælde foreligger der dog konstanter bestemt ved lavere temperaturer. Disse vil eventuelt kunne findes i Mackay et al.<sup>4</sup>, Montgomery & Welkom<sup>5</sup> eller Vershueren<sup>6</sup>.

Tabel 10.1: Fysisk-kemiske konstanter for udvalgte monoaromatiske hydrocarboner. Temperaturfølsomme parametre er bestemt ved 20-25°C. Mackay et al.<sup>4</sup>

Stofnavn	Molvægt MW	Damptryk $p^*$	Vandopløselighed, $C_w^*$	Ford.koeff. Mellem luft og vand, $K_H$	Oktanolvandfordelings- koefficient $\log K_{ow}$
	g mol <sup>-1</sup>	Pa	mg L <sup>-1</sup>	(-)	(-)
Benzen	78,1	12700	1760	0,22	2,1
Toluen	92,1	3800	550	0,27	2,7
o-Xylen	106,2	880	180	0,22	3,1
m-Xylen	106,2	1110	160	0,28	3,2
p-Xylen	106,2	1170	200	0,29	3,2
1,2,3-Trimethylbenzen	120,2	202	66	0,13	3,6
1,3,5-Trimethylbenzen	120,2	328	50-173	0,34	3,4
1,2,4-Trimethylbenzen	120,2	271	66	0,16-0,50	3,6
1,2,3,4-Tetramethylbenzen	134,2	45	- <sup>a</sup>	-	3,5-5,0
Ethylbenzen	106,2	1270	170	0,32	3,2
1-Ethyl-2-methylbenzen	120,2	330	40-93	0,21	3,5
1-Ethyl-4-methylbenzen	120,2	493	95	0,20	3,6

a) ingen data fundet

Som det fremgår af tabel 10.1 falder damptrykket, vandopløseligheden, samt fordelingskoefficienten mellem vand og luft med voksende methylerings- og ethyleringsgrad, mens fordelingskoefficienten mellem oktanol og vand vokser. Benzen og de simple derivater heraf er således de mest flygtige, de mest vandopløselige og de mindst sorberede i jord- og grundvandsmiljøet. De transporteres let både i gasfase og opløst i vand og spredes således let i miljøet. De mere methylerede monoaromatiske hydrocarboner som f.eks. trimethylbenzen, tetramethylbenzen og 1-ethyl-2-methylbenzen er langt mindre vandopløselige og har et betydeligt lavere damptryk samt generelt højere  $\log K_{ow}$ -værdier og spredes således mindre i miljøet.

### 10.3 Oliestoffer i grundvandet

Det naturlige udgangspunkt for bedømmelse af omfanget af grundvandsforurening med MAH er feltobservationer. Det mest omfattende offentliggjorte materiale idag er indsamlet via grundvandsmoniteringsprogrammet<sup>7</sup>. Men det er usikkert, i hvilken udstrækning moniteringsprogrammet er repræsentativt for netop olieforurening af grundvand, som hovedsagelig sker i byområder.

I forbindelse med oprydningerne på gamle benzin- og oliedepoter, via oliebranchens miljøpulje, foretages en lang række målinger, men disse forefindes ikke p.t. i en offentlig tilgængelig form, der systematisk beskriver måleresultater og vurderer problemets omfang.

Da man endvidere er i den situation, at de eksisterende beregningsværktøjer til estimation af olieprodukters udvaskning til grundvandet og videre skæbne heri stadig er meget utilstrækkelige, er det reelt et spinkelt grundlag, som indsatsen mod grundvandsforurening med olieprodukter bygger på. Det skal tilføjes, at dette også er situationen i de fleste andre industrialiserede lande.

Ifølge grundvandsmoniteringsprogrammet er der fundet lave koncentrationer af MAH i filtrene, jf. tabel 10.2. Gældende grænseværdier for drikkevand er endvidere anført. Hovedparten af koncentrationerne ligger under  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Man skal endda være varsom med tolkningen, idet der kan have forekommet kontaminering af prøverne fra boringernes udførelse.

Tabel 10.2: Forekomst og koncentrationer af oliestoffer i grundvand i Danmark ifølge grundvandsmoniteringsprogrammet<sup>8</sup>.

Stof	Koncentrationer, $\mu\text{g L}^{-1}$	Antal målinger.	Grænseværdi, $\mu\text{g L}^{-1}$
Benzen	60 % < 0,1 92 % < 1	60	1
Toluen	97 % < 1	37	
Xylener	100 % < 1	49	
BTX, ialt	96 % < 1	146	10

I en undersøgelse i Københavns Amt fra 1987-88 påvistes der flygtige aromater (hydrocarboner) i kun 4 % af boringerne<sup>9</sup>, hvilket er overraskende lidt i betragtning af den udstrakte brug af olieprodukter i netop byområder.

Ved vurdering af data bør der tages det forbehold, at forureningen en del steder evt. endnu ikke er dukket op. Fremtidige analyseprogrammer må vise om dette er tilfældet.

På trods af at ovennævnte koncentrationer er meget lave, er der ingen tvivl om, at der ved massive oliespild og under bestemte geologiske forhold kan optræde høje koncentrationer af opløste oliekomponenter<sup>10</sup>. Der er således i forbindelse med en større lækage af jet-fuel olie ved en lufthavn konstateret koncentrationer af opløste olieforbindelser på  $1-15 \text{ mg L}^{-1}$  i det sekundære magasin og  $7 \text{ mg L}^{-1}$  i det primære magasin (kalken).

## 10.4 Transport og omsætning

Transport af olieprodukter i jord og grundvand samt opløsning af hydrocarboner fra oliefasen til vandfasen er gennemgået i kapitel 3.

Opløsningen af de specifikke oliekomponenter findes ikke kvantitativt beskrevet, så vurderinger af kildestyrke er behæftet med overordentlig stor usikkerhed.

Opløseligheden fra "frisk" (uforvitret) benzin er 200-250 mg L<sup>-1</sup>, hovedsageligt bestående af aromatiske hydrocarboner som benzen, toluen, ethylbenzen, xylener, m.v., i det følgende forkortet BTEX'er<sup>11</sup>. Frigivelsen af oliekomponenter ved spild af fyringsolie er meget mindre, af størrelsesordenen 10 mg L<sup>-1</sup> BTEX-forbindelser.

Det understreges, at ovennævnte opløseligheder gælder for ligevægt mellem olie- og vandfase, dvs. de maksimalt opnåelige koncentrationer af opløste stoffer. I virkelighedens verden opnås formentlig sjældent ligevægt, hvorfor mindre koncentrationer må forventes, se også kapitel 5. Hvis der rent faktisk rapporteres om højere koncentrationer, er det overvejende sandsynligt, at den aktuelle prøve har indeholdt emulgeret olie foruden den opløste fraktion. Hvorvidt dette er tilfældet, kan man undersøge ved at studere chromatogrammerne fra GC-analysen. Såfremt der er emulgeret olie i vandprøven, vil dette evt. afsløres derved at normal-alkanerne fremtræder med et karakteristisk regelmæssigt mønster.

BTEX'er frigives også fra tjæreprodukter. En undersøgelse af 44 danske tjæreforurenedede grunde viste, at der omkring affaldskilderne har været målt koncentrationer helt op på 22-32 mg L<sup>-1</sup> for benzen, 12-19 mg L<sup>-1</sup> for toluen og 17-59 mg L<sup>-1</sup> for xylenerne. Hovedparten af målingerne var dog langt lavere, Kiilerich og Arvin<sup>12</sup>.

Foruden hydrocarboner indeholder benzin en række additiver. Blyfri benzin indeholder typisk methyl-tertiær-butyl-ether, MTBE, op til 10 % (w/w). De samlede mængder er størrelsesordenen 100.000 tons<sup>13</sup>. MTBE og lignende iltholdige ethere har en meget stor vandopløselighed (se tabel 2.11) således at der fra den friske benzin kan opløses 800-900 mg L<sup>-1</sup> MTBE. Anvendes methanol som octan-forbedrende stof, vil der kunne opløses endnu større mængder (se afsnit 5.6.3). Blyholdig benzin kan indeholde dichlor- og dibromethan, som også har en vis vandopløselighed<sup>1</sup>.

Efter et spild udvaskes de meget vandopløselige komponenter først (BTEX'er og MTBE), og de samme forbindelser fjernes ved fordampning. Tillige sker der bionedbrydning af olien. Disse processer tilsammen fører til "forvitring" af olien. Kildestyrken vil derfor aftage med tiden med en hastighed, der er kraftigt afhængig af de geologiske forhold.

#### 10.4.1 Sorption i jord og grundvand

MAH er alle ikke-polære stoffer, hvis sorption under almindelige forhold er styret af jordens indhold af organisk kulstof,  $f_{oc}$ . De monoaromatiske hydrocarboner er iøvigt underlagt de almindelige forhold som påvirker sorptionen, og som er indgående beskrevet i kapitel 7. Sorptionen i jorde og akvifermaterialer kan estimeres vha. henholdsvis formel 7.14 og 7.15 samt de i tabel 10.1 opgivne log  $K_{ow}$ -værdier. Estimationen er, som beskrevet i kapitel 7, behæftet med usikkerhed. Generelt hører de monoaromatiske til de relativt mobile organiske stoffer, som det afsløres af de lave log  $K_{ow}$ -værdier.

#### 10.4.2 Nedbrydelighed i grundvand

Benzen, toluen, xylenerne samt ethylbenzen hører til de mest undersøgte specifikke organiske stoffer i litteraturen med hensyn til nedbrydelighed, og der foreligger således resultater fra et stort antal forskellige nedbrydnings-



studier for disse komponenter. Dette skyldes formentlig at forureningen med disse stoffer er særdeles omfattende verden over, at stofferne er relativt lette at måle, og at deres fysisk-kemiske egenskaber gør, at de transporteres let i miljøet. De mere alkylerede forbindelser har ikke haft den samme opmærksomhed i litteraturen, og nedbrydeligheden af disse komponenter er således ikke videre kendt.

Tabel 10.3 giver en skematisk oversigt over nedbrydeligheden af en række monoaromatiske hydrocarboner under forskellige redoxforhold, som de er observeret i forskellige nedbrydningsstudier. Tabellen er baseret på observationer både fra feltstudier og laboratoriestudier. I visse laboratoriestudier indgår der både grundvand og sediment i eksperimentet, mens der i andre eksperimenter kun indgår grundvand eller en enkelt bakteriestamme stammende fra grundvand.

Der er tilsyneladende fuldstændig enighed i litteraturen om at monoaromatiske hydrocarboner er nedbrydelige under aerobe forhold, idet stofferne er blevet nedbrudt i alle de aerobe nedbrydningsstudier, der er udført. Under anaerobe forhold derimod er der fundet eksempler både på at stofferne er blevet nedbrudt, og at de ikke er blevet nedbrudt. Det er bemærkelsesværdigt, at benzen kun er fundet nedbrydelig i nogle ganske få studier udført under anaerobe forhold, mens der er adskillige eksempler på nedbrydelighed af toluen, xylenerne og ethylbenzen under anaerobe forhold.

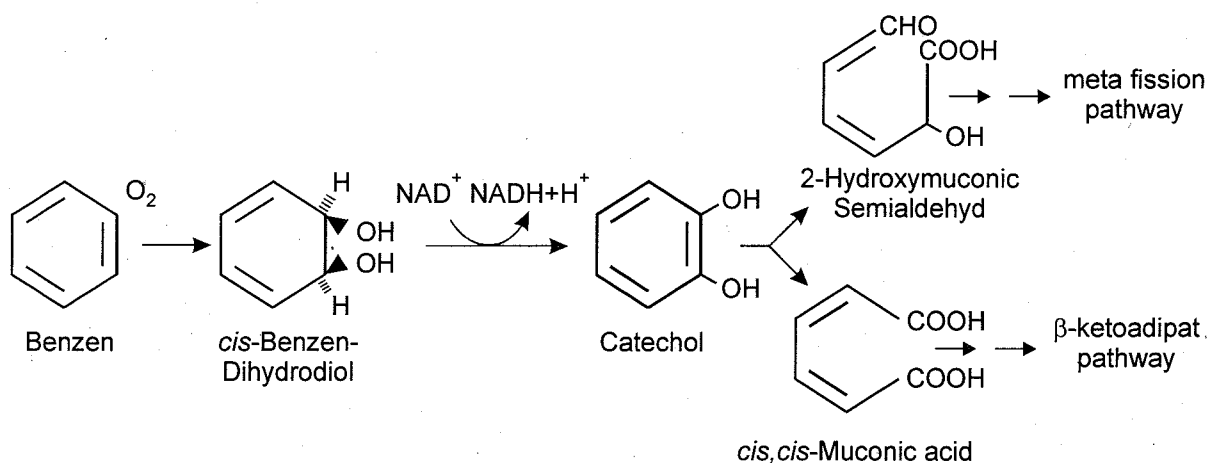
Benzen er dog påvist nedbrydelig under både methanogene forhold<sup>14</sup>, sulfatreducerende forhold<sup>15</sup> og Fe(III)-reducerende forhold<sup>15</sup>. I forsøgene udført under methanogene forhold blev der imidlertid ikke benyttet mikroorganismer stammede fra grundvandsmiljøet og i nedbrydningsstudierne udført under Fe(III)-reducerende forhold var der tilsat organiske ligander for at stimulere nedbrydningen. Derfor er disse referencer ikke medtaget i tabel 10.3. Det er sandsynligt, at der i de kommende år vil fremkomme flere eksempler på, at benzen er nedbrydelig under visse anaerobe forhold, idet der verden over foregår en stor forskningsindsats på området.

Den omstændighed, at MAH er nedbrydelige under aerobe forhold, understreger, at man ved risikovurderinger bør fastlægge redoxforholdene, og specielt iltkoncentrationer og ilt-diffusionsmuligheder til grundvandszonen. Såfremt der er ilt tilstede er der ikke megen tvivl om, at stofferne vil blive nedbrudt, mens der endnu mangler ordentlig dokumentation for i hvilken udstrækning og under hvilke omstændigheder MAH, og især benzen, bliver nedbrudt under anaerobe forhold. Ved en begrænset indsats med henblik på bestemmelse af redoxforholdene ville man kunne forøge værdien af feltundersøgelser markant.

Nedbrydningen af monoaromatiske hydrocarboner kan foregå mikrobielt ad forskellige veje afhængig af omstændighederne. Under aerobe forhold er den første reaktion ofte en oxidation med  $O_2$  som elektronacceptor, som fører til dannelse af catechol enten direkte eller via phenol<sup>16</sup>. En mulig mekanisme for oxidationen af benzen til catechol er illustreret i figur 10.2. Benzen oxideres her til catechol og både  $O_2$  og  $NAD^+$  benyttes som elektronacceptorer. Den efterfølgende oxidation af catechol er beskrevet i kapitel 14 og illustreret i figur 14.2.

Tabel 10.3: Nedbrydelighed af udvalgte monoaromatiske hydrocarboner. "j" angiver, at stoffet er fundet nedbrudt, "n" angiver, at stoffet ikke er fundet nedbrudt. Tallene angiver referencenummer.

Stofnavn	Anaerob					aerob
	uspecificeret	Methanogen	SO4-red	Fe(III) red	NO3-red	
Benzen	j <sup>17</sup> n <sup>18</sup>	n <sup>19,20,21</sup>	n <sup>19,22</sup> j <sup>15,23</sup>	n <sup>20,24</sup>	n <sup>25,26,27,20,24</sup>	j <sup>26,28,29,30,31,17,20</sup>
Toluen	j <sup>18,17</sup>	j <sup>19,21</sup> n <sup>20</sup>	j <sup>18</sup> n <sup>22</sup>	j <sup>20,24</sup>	j <sup>25,26,27,24</sup> n <sup>20</sup>	j <sup>26,28,29,30,31,17,20</sup>
o-Xylen	j <sup>17</sup> n <sup>18</sup>	j <sup>19,21</sup> n <sup>20</sup>	n <sup>22</sup>	n <sup>20,24</sup>	j <sup>25,26</sup> n <sup>27,20,24</sup>	j <sup>26,29,30,17,20</sup>
m-Xylen		j <sup>19</sup> n <sup>21</sup>	n <sup>22</sup>		j <sup>25,26</sup> n <sup>27</sup>	j <sup>26,29,30</sup>
p-Xylen	j <sup>17</sup> n <sup>18</sup>		j <sup>18</sup> n <sup>22</sup>		j <sup>25</sup> n <sup>27</sup>	j <sup>29,30,31,17</sup>
1,2,3-Trimethylbenzen						j <sup>29</sup>
1,3,5-Trimethylbenzen	n <sup>18</sup>			n <sup>24</sup>	n <sup>24</sup>	j <sup>29</sup>
1,2,4-Trimethylbenzen		j <sup>19</sup>			j <sup>26</sup>	j <sup>26,29</sup>
1,2,3,4-Tetramethylbenzen						
Ethylbenzen	n <sup>18</sup>	j <sup>19</sup>	n <sup>22</sup>	n <sup>24</sup>	j <sup>25,26</sup> n <sup>24</sup>	j <sup>26,29</sup>
1-Ethyl-2-methylbenzen						
1-Ethyl-4-methylbenzen						



**Figur 10.2**

*Mikrobiel oxidation af benzen til catechol under aerobe forhold<sup>16</sup>.*

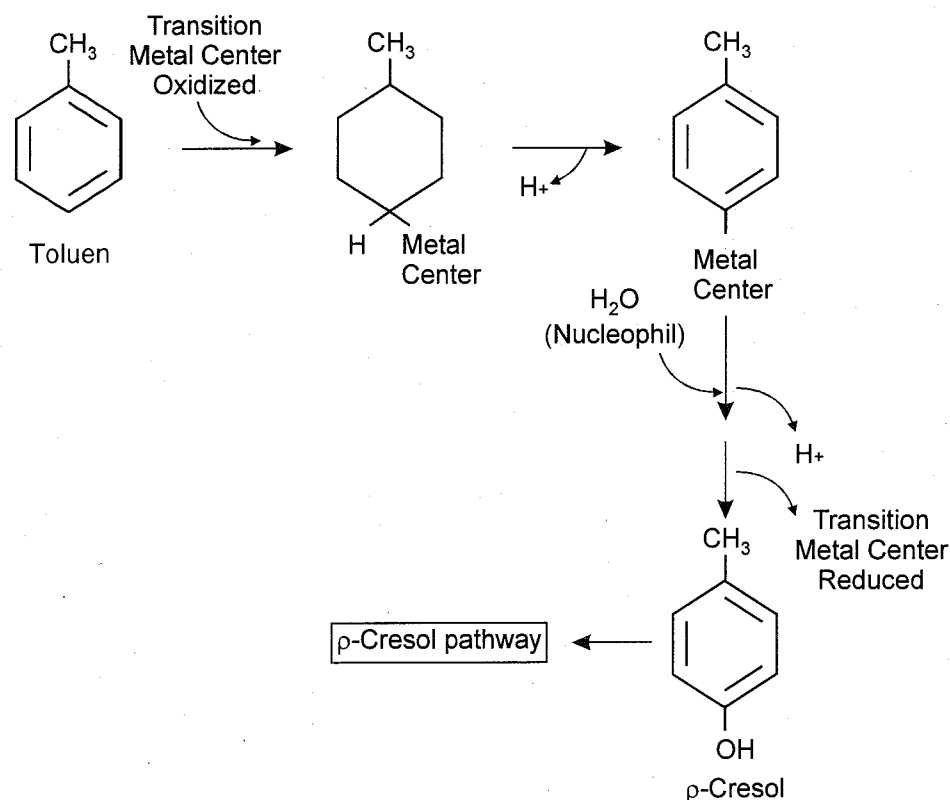
Under anaerobe forhold kan de monoaromatiske hydrocarboner muligvis transformeres til de tilsvarende phenoler ved en oxidativ proces, hvor iltmolekylet i hydroxylgruppen er afledt fra vand<sup>14</sup>. Omdannelsen af toluen til p-cresol er vist i figur 10.3. Sandsynligvis er en kobling med et overgangsmetal-kompleks med til at lette den nucleofile reaktion med vand.

Den fortsatte anaerobe nedbrydning af phenoler via benzoat er beskrevet i kapitel 14 og illustreret for phenol i figur 14.2. Phenolerne kan mineraliseres fuldstændig til  $CH_4$  og  $CO_2$ .

#### 10.4.3 Nedbrydningshastighed i grundvand

Mens benzen, toluen og xylenene hører til de mest undersøgte hydrocarboner med hensyn til nedbrydningshastigheder i grundvand, er det igen meget begrænset, hvad der foreligger af informationer herom for de højere alkylerede monoaromater. Nedbrydningshastighederne er imidlertid ofte bestemt under forskellige betingelser og hastighederne er ofte givet ved forskellige typer kinetik (nulte-ordens-, første-ordens-, Monodkinetik, se afsnit 9.6) hvilket vanskeliggør en sammenligning.

Mens der findes en del informationer om nedbrydningshastigheder for monoaromatiske hydrocarboner under aerobe forhold, foreligger der kun meget få resultater vedrørende anaerobe forhold. Tabel 10.4 viser førsteordens nedbrydningshastighedskonstanter for benzen, toluen og o-xylen bestemt i forskellige felt- og laboratorieeksperimenter under aerobe forhold. Det ses, at der er store variationer i nedbrydningshastighedskonstanterne for de tre komponenter mellem forskellige nedbrydningsstudier. For toluen varierer nedbrydningshastighedskonstanterne helt op til 4 størrelsesordener mellem  $0,0012$  og  $55 \text{ dag}^{-1}$ , hvilket betyder, at nedbrydningen af en toluenforurening fra f.eks.  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  til  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  vil tage knap 4000 dage henholdsvis  $0,08$  dag.



**Figur 10.3**

*Oxidation af toluen til p-cresol under methanogene forhold<sup>21</sup>.*

**Tabel 10.4** Første-ordens nedbrydningshastigheds konstanter (dag<sup>-1</sup>) for monoaromatiske hydrocarboner bestemt ved forskellige typer forsøg. Tallene i parentes angiver reference.

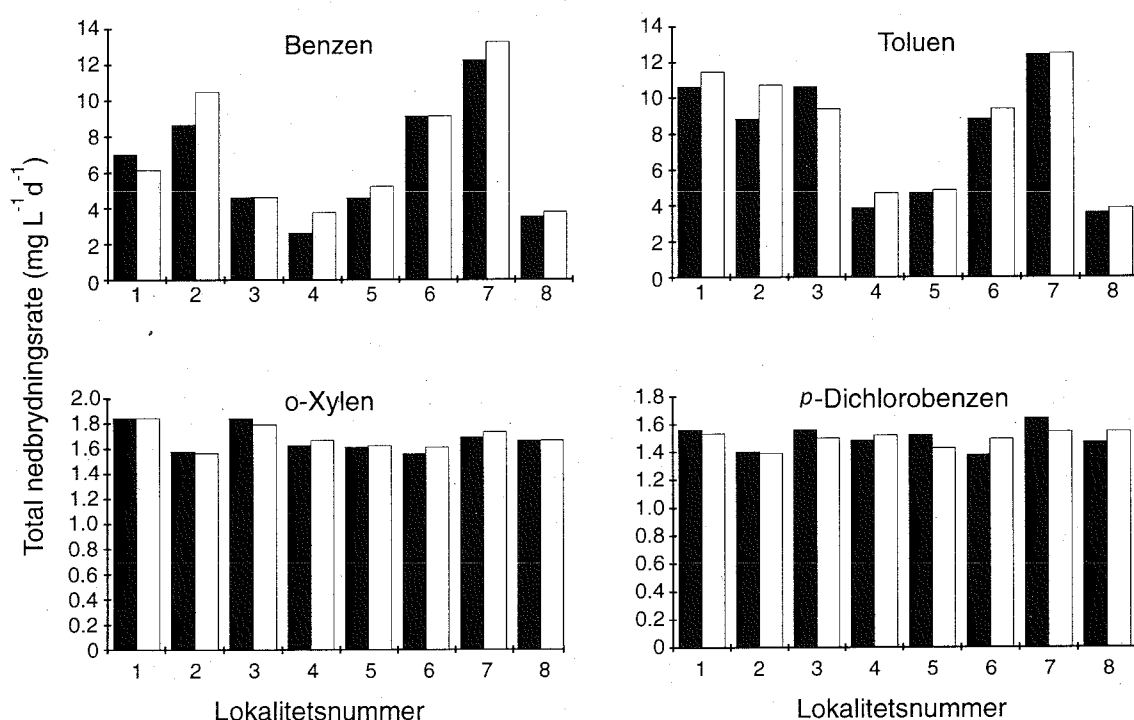
	Benzen	Toluen	o-Xylen
Søjleforsøg <sup>29</sup>	18	55	102
Batchforsøg <sup>32</sup>	- <sup>a)</sup>	0,0012	-
Feltinjektionsforsøg <sup>31</sup>	0,007	-	-
In situ tester forsøg <sup>20</sup>	0,3	0,2	0,04
Batchforsøg <sup>20</sup>	0,2	0,2	0,03

a) - angiver, at komponenten ikke indgik i eksperimentet og at der således ikke foreligger nedbrydningshastigheds konstanter herfor.

Den store variation i nedbrydningshastighedskonstanter mellem de forskellige nedbrydningsstudier kan skyldes uens eksperimentelle betingelser (f.eks. forskellige biomassekoncentrationer, temperaturer samt koncentrationer og sammensætninger af de specifikke organiske stoffer), men variationer i akviferernes evne til at nedbryde stofferne kan også have betydning. Yderligere kan lokale variationer i de enkelte akviferer spille en rolle som det fremgår af det følgende. I dupliserede batch-nedbrydningsforsøg ved 8

forskellige lokaliteter af en aerob akvifer indenfor et areal på 15 · 30 m undersøgte Nielsen og Christensen<sup>20</sup> variationen i nedbrydningshastigheden af forskellige monoaromatiske hydrocarboner. Resultaterne fremgår af figur 10.4.

Det ses, at nedbrydningshastigheden af benzen, toluen, o-xylen og p-dichlorbenzen var særdeles reproducerbar i de dupliserede forsøg. Yderligere ses det, at der i den undersøgte akvifer var lokale variationer i nedbrydningshastigheden af benzen og toluen, mens der ingen lokal variation fandtes for o-xylen og p-dichlorbenzen. Der findes således ikke nedbrydningshastighedskonstanter for de monoaromatiske hydrocarboner som er generelt gældende. Yderligere informationer om nedbrydningsrater under aerobe forhold kan findes i litteraturen<sup>30,33,28</sup> der har benyttet nul' te ordens- eller Monodkinetik i fastlæggelsen af nedbrydningshastighedskonstanter. Især Alvarez et al.<sup>28</sup> giver henvisning til en række undersøgelser over Monod-kinetik. I deres egne undersøgelser med sandet akvifermateriale fandt de første-ordens nedbrydningshastigheder på ca. 1 d<sup>-1</sup> for både benzen og toluen.



**Figur 10.4**

Nedbrydningsrater for 4 aromatiske hydrocarboner i 8 lokaliteter af en aerob akvifer. Sorte søjler: Replikat A. Hvide søjler: Replikat B. Efter Nielsen & Christensen<sup>20</sup>.

Hurtig og effektiv nedbrydning af aromatiske hydrocarboner opnås som nævnt med ilt som elektronacceptor. Da de aromatiske hydrocarboner typisk omsættes væsentligt hurtigere end ilt transporteres til forureningsfanen bliver ilttransporten i praksis ofte hastighedsbestemmende for olienedbrydningen. Opløsning af oliekomponenter fra oliefasen til vandfasen kan også blive begrænsende for omsætningen af MAH. Den eksisterende viden herom er yderst ringe.

Der er ikke noget der tyder på, at næringssaltene N og P er begrænsende for omsætningen i grundvandszonen. For omsætning af væsentlige mængder olie i jord kan N- og P- indholdet i jorden imidlertid spille en rolle.

## 10.5 Sammenfatning

Flere monoaromatiske hydrocarboner (MAH) er relativt letopløselige i vand og har lave log  $K_{ow}$ -værdier. Det betyder, at de relativt let opløses i grundvandet og transporteres hermed. Yderligere har flere monoaromatiske hydrocarboner relativt høje damptryk og fordelingskoefficienter mellem vand og luft, hvilket betyder, at stofferne tillige let transporteres i luft.

I Danmark og internationalt er der overraskende få systematiske feltundersøgelser, der belyser udbredelsen af opløste oliekomponenter efter spild med benzin og forskellige fyringsolier.

Der er et meget stort behov for at systematisere og evaluere danske data fra olieundersøgelser og oprensninger, så man kan få et indtryk af de reelle miljøproblemer.

Ifølge grundvandsmoniteringsprogrammet er de målte koncentrationer af MAH lave, hovedparten under grænseværdien. Årsagen hertil er ikke nærmere identificeret.

Der foreligger adskillige eksempler på at monoaromatiske hydrocarboner er fundet nedbrydelige under aerobe forhold, mens der ikke findes eksempler på manglende nedbrydelighed under aerobe forhold. Under anaerobe forhold er der eksempler både på at monoaromatiske hydrocarboner er fundet nedbrydelige og ikke nedbrydelige. I forbindelse med risikovurderinger er det derfor særdeles nyttigt at kende redoxforholdene i de forurenede grundvandsmagasiner. Der er meget stor variation i nedbrydningshastighedskonstanter for monoaromatiske hydrocarboner mellem forskellige studier udført under aerobe forhold, og der kan ikke fastlægges en enkelt værdi, som kan benyttes generelt. Der foreligger meget få observationer af nedbrydningshastighedskonstanter under anaerobe forhold.

## 10.6 Litteratur

1. Miljøstyrelsen. (1993): Benzin- og dieselforurenede grunde. Miljøprojekt nr. 223.
2. Miljøstyrelsen. (1985): Sløjfning af olietanke. Redegørelse fra miljøstyrelsen. Nr. 2.
3. Statistisk årbog. (1993): Danmarks Statistik.
4. Mackay, D.; W.Y. Shiu; K.C. Ma. (1992): Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol 1: Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCB's. Lewis Publishers, Boca Raton.
5. Montgomery, J.H.; L.M. Welkom. (1990): Groundwater chemicals desk reference. 2nd ed. Lewis publishers Inc., Chelsea, Michigan, USA.
6. Vershueren, K. (1983): Handbook of environmental data on organic chemicals. 2nd ed. van Nostrand Reinhold., New York, USA.
7. DGU. (1992): Grundvandsovervågning. Grundvandskvalitet i overvågningsområderne. Danmarks Geologiske Undersøgelse.
8. Arvin, E. (1993): Organiske mikroforureninger i grundvand - Kilder, rensning og vandanvendelse. ATV møde om grundvandsforurening. Vintermøde, Vingsted 2-3 marts 1993. Vingsted.
9. David. (1991): Grundvandsovervågning. Grundvandsressourcens udnyttelse og tilstand. 2.del. Arbejdsrapport udgivet af Dansk Amtsvandinspektørforening. Redigeret af Alex Sonnenborg.

10. Høst-Madsen, J.; L.B. Christensen; K. Høgh Jensen; E. Arvin; B. Jensen. (1995): Afværges teknik i forbindelse med spild på landjorden. Miljøstyrelsen. (In Press).
11. Christensen, L.B.; E. Arvin; B. Jensen. (1987): Olieprodukters opløselighed i grundvand. I: Olieforurening af grundvand. ATV-Komiteen vedrørende grundvandsforurening. Møde ved Danmarks Tekniske Højskole.
12. Kiillerich, O.; E. Arvin. (1995): Groundwater contamination from creosote sites. *Ground Water Monitoring and Remediation*, (In Press).
13. Møller Jensen, H.; E. Arvin. (1991): Forurening af grundvand med blyfri benzin. *Vand og Miljø*, 9,438-439.
14. Grbi'c-Gali'c, D. (1990): Methanogenic transformation of aromatic hydrocarbons and phenols in groundwater aquifers. *Geomicrobiol. J.*, 8,167-200.
15. Lovley, D.R.; J.C. Woodward; F.H. Chapelle. (1994): Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. *Nature*, 370,128-131.
16. Gibson, D.T.(ed.) (1984): Microbial degradation of organic compounds. Marcel Dekker, Inc., New York.
17. Wilson, B.H.; J.T. Wilson; D.H. Campbell; B.E. Bledsoe; J.M. Armstrong. (1990): Biotransformation of monoaromatic and chlorinated hydrocarbons at an aviation gasoline spill site.
18. Haag, F.; M. Reinhard; P.L. McCarty. (1991): Degradation of toluene and p-xylene in anaerobic microcosms: Evidence for sulfate as a terminal electron acceptor. *Environ.Tox. Chem.*, 10, 1379-1389.
19. Acton, D.W.; J.F. Barker. (1992): In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters. *J.Contam.Hydrol.*, 9,325-352.
20. Nielsen, P.H.; T.H. Christensen. (1994): Variability of biological degradation of phenolic hydrocarbons in an aerobic aquifer determined by laboratory batch experiments. *J.Contam.Hydrol.*, 17,55-67.
21. Edwards, E.A.; D. Grbi'c-Gali'c. (1994): Anaerobic degradation of toluene and O-xylene by a methanogenic consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, 60,313-322.
22. Berwanger, D.J.; J.F. Barker. (1988): Aerobic degradability of aromatic and chlorinated hydrocarbons commonly detected in landfill leachate. *Water Pollut.Res.J.Can.*, 23,460-475.
23. Edwards, E.A.; D. Grbi'c-Gali'c. (1992): Complete mineralization of benzene by aquifer microorganisms under strictly anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 58,2663-2666.
24. Albrechtsen, H.-J.; J. Lyngkilde; C. Grøn; T.H. Christensen. (1993): Landfill leachate polluted groundwater evaluated as a substrate for microbial degradation under different redox conditions. In: In situ and on-site bioreclamation. Proceedings resulted from the international symposium, San Diego 1993. Battelle Memorial Institute., Columbus, Ohio.
25. Barbaro, J.R.; J.F. Barker; L.A. Lemon; C.I. Mayfield. (1992): Biotransformation of BTEX under anaerobic, denitrifying conditions: Field and laboratory observations. *J.Contam.Hydrol.*, 11,245-272.
26. Hutchins, S.R.; G.W. Sewell; D.A. Kovacs; G.A. Smith. (1991): Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. *Environ.Sci.Technol.*, 25,68-76.
27. Flyvbjerg, J.; E. Arvin; B.K. Jensen; S.K. Olsen. (1993): Microbial degradation of phenols and aromatic hydrocarbons in creosote-contaminated groundwater under nitrate-reducing conditions. *J.Contam.Hydrol.*, 12,133-150.
28. Alvarez, P.J.J.; P.J. Anid; T.M. Vogel. (1991): Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material. *Biodegradation*, 2,43-51.
29. Angley, J.T.; M.L. Brusseau; W.L. Miller; J.J. Delfino. (1992): Nonequilibrium sorption and aerobic degradation of dissolved alkylbenzenes during transport in aquifer material: Column experiments and evaluation of a coupled model. *Environ.Sci.Technol.*, 26,1404-1410.
30. Barker, J.F.; G.C. Patrick; D. Major. (1987): Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. *GWMR*, 7 (1),64-71.
31. MacIntyre, W.G.; M. Boggs; C.P. Antworth; T.B. Stauffer. (1993): Degradation kinetics of aromatic organic solutes introduced into a heterogeneous aquifer. *Water Resour.Res.*, 29,4045-4051.
32. Aelion, C.M.; D.C. Dobbins; F.K. Pfaender. (1989): Adaption of aquifer microbial communities to the biodegradation of xenobiotic compounds: Influence of substrate concentration and preexposure. *Environ.Tox.Chem.*, 8,75-86.
33. Morgan, P.; S.T. Lewis; R.J. Watkinson. (1993): Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gas-condensate-contaminated ground-water. *Environmental Pollution*, 82,181-190.